

PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING GRAFT POLYMER

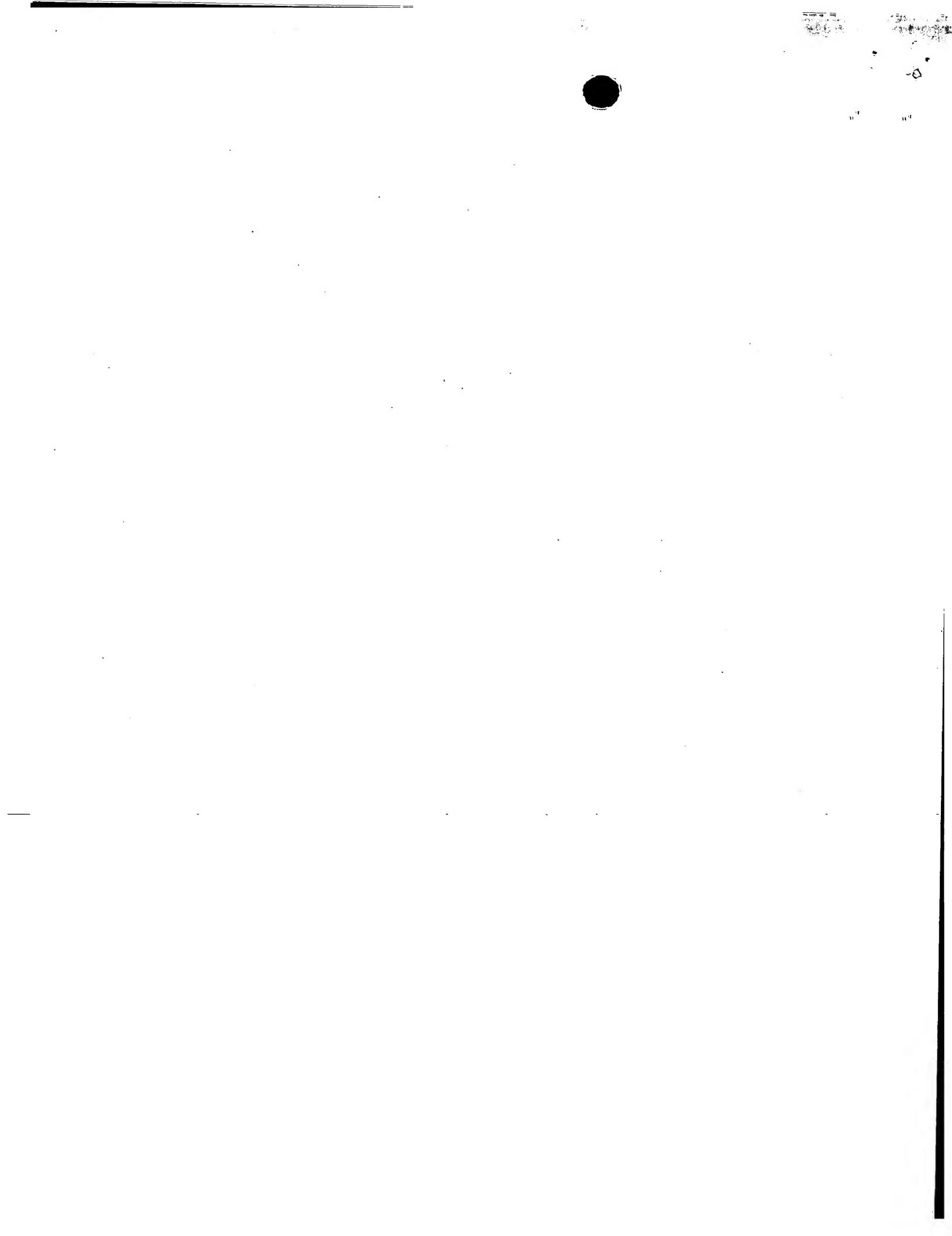
Patent Number: JP6199937
Publication date: 1994-07-19
Inventor(s): MUNAKATA SEIJI; others: 01
Applicant(s):: ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ■ JP6199937
Application Number: JP19930283302 19931112
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F8/30 ; C08F299/06
EC Classification:
Equivalents: JP7045536B

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject polymer having excellent surface hardness, stain resistance, etc., and useful for baking paint, etc., by grafting a monomer having addition-polymerizable unsaturated group to a specific fluoropolymer and forming a coating film having excellent pigment dispersibility.

CONSTITUTION: The objective polymer is produced by reacting a hydroxyl-containing fluoropolymer with an isocyanate group-containing unsaturated compound having one isocyanate group and at least one addition-polymerizable unsaturated group [preferably (meth)acrylate] at an isocyanate group/hydroxyl group ratio of 0.01-1 to obtain a fluoropolymer having unsaturated group and grafting a monomer having addition-polymerizable unsaturated group and copolymerizable with the unsaturated group of the polymer to the obtained fluoropolymer. The ratios of the comonomers in the hydroxyl-containing fluoropolymer are preferably 40-60mol% of polyfluoroolefin, 3-40mol% of hydroxyl-containing vinyl ether and 5-57mol% of vinyl ether free from hydroxyl group.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06199937 A

(43) Date of publication of application: 19 . 07 . 94

(51) Int. Cl

C08F 8/30
C08F299/06

(21) Application number: 05283302

(22) Date of filing: 12 . 11 . 93

(62) Division of application: 60163880

(71) Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

(72) Inventor: MUNAKATA SEIJI
UNOKI MASAO

(54) PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING
GRAFT POLYMER

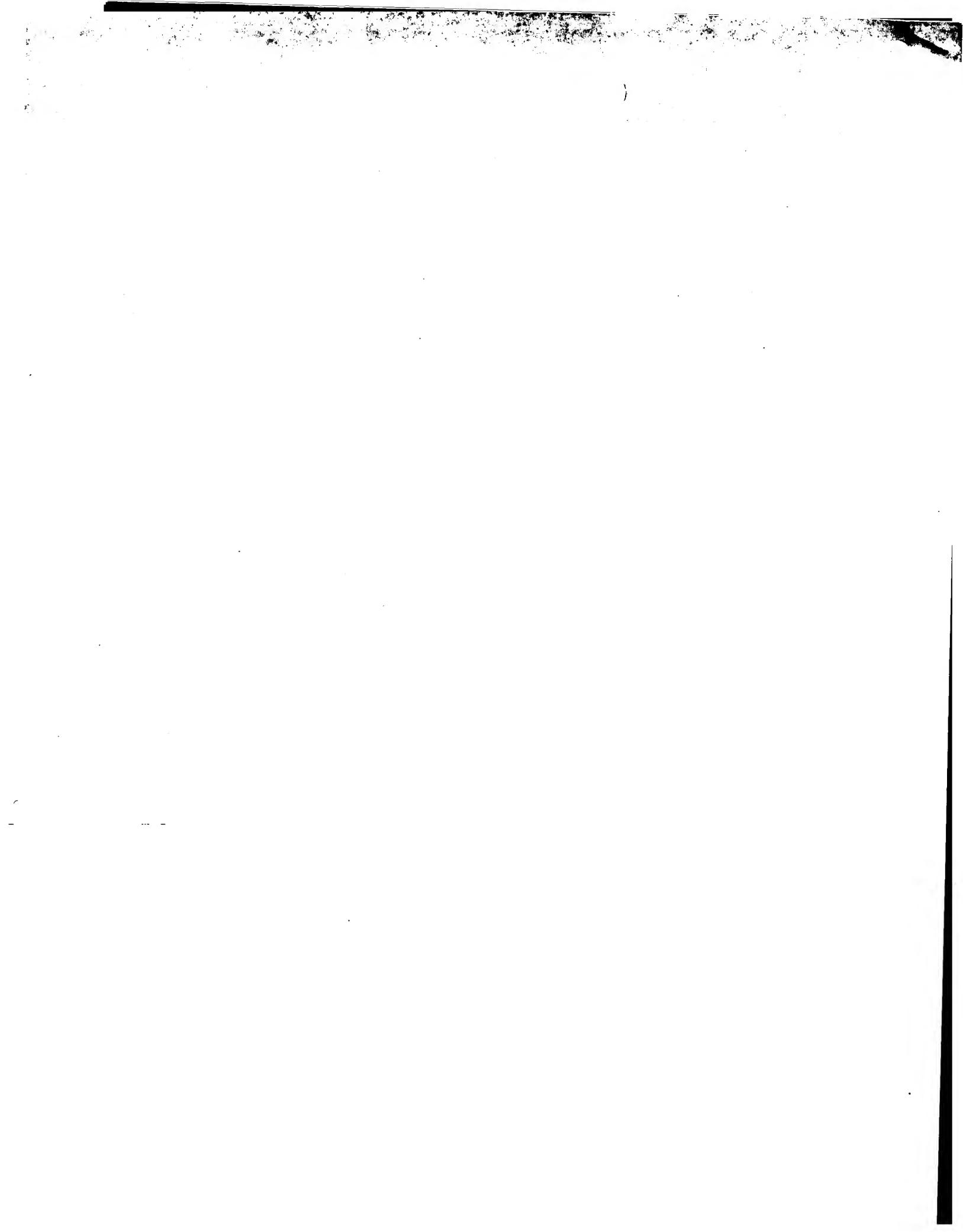
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polymer having excellent surface hardness, stain resistance, etc., and useful for baking paint, etc., by grafting a monomer having addition-polymerizable unsaturated group to a specific fluoropolymer and forming a coating film having excellent pigment dispersibility.

CONSTITUTION: The objective polymer is produced by reacting a hydroxyl-containing fluoropolymer with an isocyanate group-containing unsaturated compound

having one isocyanate group and at least one addition-polymerizable unsaturated group [preferably (meth)acrylate] at an isocyanate group/hydroxyl group ratio of 0.01-1 to obtain a fluoropolymer having unsaturated group and grafting a monomer having addition-polymerizable unsaturated group and copolymerizable with the unsaturated group of the polymer to the obtained fluoropolymer. The ratios of the comonomers in the hydroxyl-containing fluoropolymer are preferably 40-60mol% of polyfluoroolefin, 3-40mol% of hydroxyl-containing vinyl ether and 5-57mol% of vinyl ether free from hydroxyl group.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-199937

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl. ⁵ C 08 F 299/06	識別記号 M H G MR X	府内整理番号 7308-4 J 7442-4 J	F I	技術表示箇所
--	-----------------------	--------------------------------	-----	--------

審査請求 有 発明の数1(全7頁)

(21)出願番号 特願平5-283302
(62)分割の表示 特願昭60-163880の分割
(22)出願日 昭和60年(1985)7月26日

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 宗像 誠二
東京都世田谷区岡本2-24-19
(72)発明者 鵜木 正夫
神奈川県横浜市神奈川区上反町2-17-3
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 含フッ素グラフト重合体の製造方法

(57)【要約】

【構成】水酸基含有含フッ素重合体に1個のイソシアネート基と少なくとも1個の付加重合性不飽和基とを有するイソシアネート基含有不飽和化合物をイソシアネート基の数/水酸基の数の比が0.01~1の割合で反応させ得られる不飽和基含有含フッ素重合体に、この不飽和基と共に重合しうる付加重合性不飽和基を有するモノマーをグラフトすることを特徴とする含フッ素グラフト重合体の製造方法。

【効果】水酸基含有含フッ素重合体に活性の高い付加重合性の不飽和基を容易に導入することができ、得られる不飽和基含有含フッ素重合体に(メタ)アクリレートなどのモノマーをグラフト重合して新たな含フッ素グラフト重合体とすることができます。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸基含有含フッ素重合体に1個のイソシアネート基と少なくとも1個の付加重合性不飽和基とを有するイソシアネート基含有不飽和化合物をイソシアネート基の数／水酸基の数の比が0.01～1の割合で反応させて得られる不飽和基含有含フッ素重合体に、この不飽和基と共に重合しうる付加重合性不飽和基を有するモノマーをグラフトすることを特徴とする含フッ素グラフト重合体の製造方法。

【請求項2】イソシアネート基含有不飽和化合物がイソシアネートアルキル基を有するメタクリレートあるいはアクリレートであることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】水酸基含有含フッ素重合体がポリフルオロオレフィン(a)、水酸基含有ビニルエーテル(b)、および水酸基を有しないビニルエーテル(c)を(a)～(c)の総計に対し(a)を40～60モル%、(b)を3～40モル%、および(c)を5～57モル%の割合で共重合して得られ、テトラヒドロフラン中30°Cで測定される固有粘度が0.05～2.0dl/gである水酸基含有含フッ素重合体であることを特徴とする請求項1の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素グラフト重合体の製造法に関するものであり、特に塗料用成分として適した含フッ素グラフト重合体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリフルオロオレフィン、水酸基含有ビニルエーテル、および好ましくはさらに水酸基を有しないビニルエーテルの少なくとも2～3種のモノマーを共重合させて得られる水酸基含有含フッ素重合体は公知であり、溶剤可溶性で常温硬化可能な塗料用成分として用いられ、耐候性、耐薬品性、光沢等に優れた塗膜が得られかつ基材との密着性にも優れた塗膜が得られることが知られている（特開昭57-34107号公報、特開昭59-189108号公報、特開昭60-67518号公報等参照）。この水酸基含有含フッ素重合体は塗料用成分として上記のようなきわめて優れた物性を有しているが、その応用範囲を拡大しようとする場合、応用範囲によっては次のような難点も有している。

【0003】水酸基含有含フッ素重合体の架橋にはイソシアネート系あるいはメラミン系の硬化剤を使用するため、塗膜を硬化するためには常温で数日、80°C程度の加熱によっても数分の時間を必要とする。したがって、たとえば耐熱性の低いプラスチック基材の塗装には硬化速度が遅すぎる場合が少なくない。比較的低い温度下で早く硬化する塗料として紫外線や電子線などのエネルギー一線で硬化することのできる塗料が知られている。しかし、このエネルギー一線硬化型の塗料とするためには比較

的活性の高い付加重合性の不飽和基を必要とする。この不飽和基としては特にアクリル酸やメタクリル酸の残基を有することが好ましい。

【0004】一方、水酸基含有含フッ素重合体を含む塗料に顔料を分散させる場合、分散に長時間を要したり、調色性に難点があった。このため、この塗料にさらに顔料分散剤や構造粘性付与剤などを添加しこれらの難点を改良する方法が検討されているが、これら添加剤は水酸基含有含フッ素重合体の本来の高い耐候性等の特徴を低下させる原因となりやすいものであった。この顔料分散性を改良するために、水酸基含有含フッ素重合体に不飽和カルボン酸を反応させて不飽和基を導入し、次いでアクリレートやメタクリレートをそれにグラフト重合して顔料分散性の良いグラフト重合体を得る方法が知られている（特公昭59-46964号公報参照）。

【0005】この方法は顔料分散性の改良に有効であるが、そのグラフト重合体の製造にはいまだ改善の必要性があると考えられる。たとえば、その実施例に用いた不飽和ジカルボン酸無水物の使用は、生成する不飽和基含有含フッ素重合体に遊離のカルボン酸基を多量に残し、これが塗料用の樹脂としての使用に不都合をもたらすことがある。一方、不飽和カルボン酸の使用は水酸基に対する反応性が充分ではなく、クロライドなどの反応性誘導体の使用が必要となり、経済性が低下するとともに副生する酸成分の処理に困難を伴なう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来の含フッ素グラフト重合体の欠点を解消した新規な含フッ素グラフト重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、水酸基含有含フッ素重合体に1個のイソシアネート基と少なくとも1個の付加重合性不飽和基とを有するイソシアネート基含有不飽和化合物をイソシアネート基の数／水酸基の数の比が0.01～1の割合で反応させ得られる不飽和基含有含フッ素重合体に、この不飽和基と共に重合しうる付加重合性不飽和基を有するモノマーをグラフトすることを特徴とする含フッ素グラフト重合体の製造方法である。

【0008】本発明において、イソシアネート基含有不飽和化合物としては、付加重合性不飽和基としてアクリル酸あるいはメタクリル酸の残基を有する化合物が好ましい。これらの残基は他の不飽和基（たとえばイソプロペニル基）に比較してグラフト重合しやすくかつ後述紫外線等により容易に重合し、塗料の硬化が早くかつ比較的の低温で硬化させやすい。勿論、イソシアネート基含有不飽和化合物はこれに限られるものではなく、たとえばイソプロペニルジメチルベンジルイソシアネートなども使用しうる。

【0009】アクリル酸あるいはメタクリル酸（以下両者を示す用語として「（メタ）アクリル酸」を使用する、「（メタ）アクリレート」等の用語も同様）の残基を有するイソシアネート基含有不飽和化合物としては、たとえばイソシアネートアルキル基を有する（メタ）アクリレートやヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有（メタ）アクリレートとポリイソシアネート化合物との部分反応物などがある。耐候性等の面でフッ素含有量が多い方が好ましいので比較的低分子量の化合物の使用が好ましく、したがってより好ましくはイソシアネートアルキル基を有する（メタ）アクリレートが採用される。

【0010】イソシアネートアルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては炭素数2～8（イソシアネート基の炭素原子を除く）の直鎖状、分歧状、あるいは環状のイソシアネートアルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましい。イソシアネート基はこの基の末端に存在することが好ましい。すなわち、イソシアネートアルキル基はω-イソシアネートアルキル基である。イソシアネート基の炭素原子を除いてイソシアネートアルキル基の炭素数は特に2～4であることが好ましい。具体的なイソシアネートアルキル（メタ）アクリレートとしては、たとえば2-イソシアネートエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート、4-イソシアネートブチルメタクリレート、4-イソシアネートブチルアクリレートなどがある。

【0011】イソシアネート基含有アクリルウレタンとしては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、多価アルコールと（メタ）アクリル酸の部分エステル（1個の水酸基を有するエステル）、その他の水酸基含有（メタ）アクリレートと、ポリイソシアネート化合物あるいはイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとの反応物であってかつ1個のイソシアネート基を有する化合物がある。

【0012】たとえば、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート1モルとジイソシアネート化合物1モルとの反応生成物、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート2モルとトリイソシアネート化合物1モルとの反応生成物、トリオールのジ（メタ）アクリレート1モルとジイソシアネート化合物1モルとの反応生成物、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート1モルとジオールとジイソシアネート化合物を反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマー1モルとの反応生成物、などがある。

【0013】好ましいイソシアネート基含有アクリルウレタンはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートあるいは1個の水酸基を有する多価アルコールと（メタ）アクリル酸の部分エステルとポリイソシアネート化合物との反応生成物であって1個のイソシアネート基を有する化合物である。

【0014】上記ポリイソシアネート化合物としては黄変性ポリイソシアネートやその変性物であってもよいが、耐候性の面から特に無黄変性ポリイソシアネートやその変性物が好ましい。無黄変性ポリイソシアネートとしては脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートあるいはイソシアネート基が芳香核に直接結合していない芳香族ポリイソシアネートなどがある。変性物としては、たとえば、プレポリマー型変性物（たとえばトリメチロールプロパン変性物）、三量化物（別名イソシアヌレート化物）、カルボジイミド変性物、ウレア変性物、二量化物などがある。

【0015】無黄変性ポリイソシアネートとしては、たとえば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、キシリレンジイソシアネートなどがある。

【0016】上記多価アルコールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどがある。特に炭素数8以下の多価アルコールが好ましい。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブロピルアクリレートなどがある。

【0017】水酸基含有含フッ素重合体としては、ポリフルオロオレフィンと水酸基含有ビニルエーテルを必須とするモノマーと、好ましくはさらに水酸基を含有しないビニルエーテルを使用し、これら2～3種のモノマーを主成分とし共重合して得られる重合体が用いられる。これら2～3種のモノマーはそれぞれ2以上のモノマーからなっていてもよい。

【0018】ポリフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロブロピレンなど炭素数2～3のポリフルオロオレフィンが適当であり、特にテトラフルオロエチレンとクロロトリフルオロエチレンが好ましい。

【0019】水酸基含有ビニルエーテルとしては、ヒドロキシアルキルビニルエーテルが適当であり、特に炭素数3～8のヒドロキシアルキル基を有するビニルエーテルが好ましい。具体的には、ヒドロキシブロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブリュービニルエーテル、ヒドロキシ-2-メチルブチルビニルエーテルなどがある。特に好ましい水酸基含有ビニルエーテルは4-ヒドロキシブチルビニルエーテルである。

【0020】水酸基含有含フッ素重合体は上記ポリフルオロオレフィンと水酸基含有ビニルエーテルの2種のモノマーから得ることができるが、好ましくはさらに他の共重合性モノマーと共に重合させる。この共重合性モノマーとしては特に水酸基を有しないビニルエーテルが好ましいが、これに限られるものでない。水酸基を有しないビニルエーテルはまたフッ素原子を有するビニルエーテルであってもよい。

【0021】これらビニルエーテルとしては、直鎖状、分岐状、あるいは環状のフッ素原子を有していてもよいアルキル基を有するビニルエーテル、たとえばアルキルビニルエーテル、シクロアルキルビニルエーテル、ポリ（あるいはモノ）フルオロアルキルビニルエーテルなどがある。好ましい化合物は炭素数1～10、特に2～6の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基を有するビニルエーテル、炭素数6～10の側鎖を有していてもよいシクロアルキルビニルエーテル、2以上のフッ素原子を有する炭素数3～6のポリフルオロアルキルビニルエーテルである。

【0022】具体的には、たとえばエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシリビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルビニルエーテルなどがある。また、これらビニルエーテルとともに、あるいはそれに代えてジビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテルを用いることができる。特に好ましい水酸基を有しないビニルエーテルは、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテルである。

【0023】なお、これら水酸基を有しないビニルエーテルに代えて、あるいはそれらとともに、ビニルエーテル以外の共重合性モノマーを使用することもできる。たとえば、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、オレフィン、その他の共重合性モノマーを使用できる。しかし、ビニルエーテル以外の共重合性モノマーの使用は水酸基含有含フッ素共重合体の溶解性などの性質等を低下させることが多く、したがって使用するとしても少量（たとえば全モノマーの5モル%以下）であることが好ましく、通常は実質的に使用されない。

【0024】ポリフルオロオレフィン／水酸基含有ビニルエーテル／共重合性モノマーの共重合比はモル%で表わして30～70/1～45/0～69であることが好ましい。特に、40～60/3～40/5～57が好ましく、その内でも40～60/5～30/10～55であることが最も好ましい。重合方法などは前記公報記載の方法で行なわれることが好ましい。得られる水酸基含有含フッ素重合体は通常溶剤可溶性である。この重合体のテトラヒドロフラン中30°Cで測定される固有粘度は約0.05～2.0dl/gの範囲にあるものが好ましい。

【0025】前記イソシアネート基含有不飽和化合物と上記水酸基含有含フッ素重合体の反応割合はイソシアネート基の数／水酸基の数の比で表わして0.01～1.0の割合であることが必要である。イソシアネート基の数がこの割合よりも少ない場合、不飽和基数が不充分な不飽和基含有含フッ素重合体が得られず所期の目的を達することが困難となり、逆にこの割合より多い場合未反応のイソシアネート基含有不飽和化合物が残りその量が多くなると塗膜の物性低下などの不都合をきたすおそれが生じる。より好ましい上記割合は用途によって異なり、エネルギー線硬化型塗料用などには上記割合は約0.1～1.0、特に0.3～1.0が好ましい。また、後述グラフト重合を行なう場合には上記割合は0.01～0.9、特に0.1～0.6であることが好ましい。

【0026】水酸基含有含フッ素重合体にイソシアネート基含有不飽和化合物を反応させる方法は特に限定されるものではない。しかし通常は水酸基含有含フッ素重合体を溶媒に溶解し、それにイソシアネート基含有不飽和化合物を加え、攪拌下50～70°Cで3～5時間反応させることによって行なわれる。場合によってはイソシアネート基含有不飽和化合物を徐々に加えて反応させることもできる。また、後述イソシアネート基と水酸基の反応を促進するウレタン化触媒を共存させることもでき、この触媒としては特に有機錫化合物が好ましい。

【0027】本発明の方法はイソシアネート基の水酸基に対する活性が高いため、不飽和基の導入をきわめて容易に行ないうるという特徴を有する。しかも（メタ）アクリル酸残基を導入しやすいため、（メタ）アクリル酸残基の特徴とされるエネルギー線で容易に重合する性質や他のモノマーとの高い共重合性を発揮させることができるとなる。

【0028】本発明により得られる不飽和基含有含フッ素重合体は塗料の塗膜形成成分としてそのまま使用することができる。この場合、エネルギー線硬化型の塗料とすることは勿論、熱硬化型の塗料とすることもできる。また、この不飽和基含有含フッ素重合体はこれに共重合しうるモノマーをブロック共重合させてブロック共重合体とすることができる。

【0029】この含フッ素ブロック共重合体は前記公報記載の発明と同様に塗料の塗膜形成成分として使用し、顔料分散性に優れた塗料を得ることができまた、チキソトロビ一性を付与して比較的厚い塗膜の形成が可能となる。

【0030】前記不飽和基含有含フッ素重合体にこの不飽和基と共に重合しうる付加重合性不飽和基を有するモノマーをグラフトして得られるグラフト重合体を用いて顔料分散性の良好な塗料組成物や比較的厚い塗膜を形成しうる塗料用組成物を得ることができる。

【0031】共重合させるモノマーとしては（メタ）ア

クリレートやアクリロニトリルなどのアクリル系モノマー、スチレンや α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー、および酢酸ビニル、不飽和ポリカルボン酸エステル、その他のモノマーを使用しうる。しかし、フッ素樹脂系の塗料としての特徴を出すためには共重合させるモノマーの種類により耐候性等が低下することは好ましくない。この意味でモノマーとしてはアクリル系のモノマーあるいはそれと他の比較的耐候性のある重合体を形成するモノマーとの組み合せが好ましい。

【0032】特に(メタ)アクリレートの使用が好ましく、また2種以上の(メタ)アクリレートを組み合せることもできる。(メタ)アクリレートとしては前記のアルキル(メタ)アクリレートの他のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどの水酸基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を持つアルキル基を有する(メタ)アクリレートを用いることができる。

【0033】ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの使用は不飽和基の導入で消費された水酸基の数を増加させ、重合体の硬化剤に対する反応基数を増加させることができる。したがって、たとえ不飽和基含有含フッ素重合体が水酸基を有しないものであっても、硬化剤で硬化可能な含フッ素重合体を得ることができる。特に好ましいモノマーは、炭素数8以下のアルキル(メタ)アクリレートの1種以上となるか、それとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとも組み合せからなる。

【0034】上記モノマーの共重合量は特に限定されるものではない。しかし、共重合量が多くなる程生成する重合体のフッ素含有量が低下し、このことはフッ素樹脂系塗料の特徴が低下する原因となる。したがって、モノマーの共重合量は不飽和基含有重合体に対して重量比で20倍以下、特に10倍以下が好ましい。一方、顔料分散性等の効果が発揮されるためには、その下限は不飽和基含有含フッ素重合体に対して5重量%、特に50重量%が好ましい。

【0035】モノマーをグラフト重合させる方法は特に限定されるものではないが、不飽和基含有含フッ素重合体の溶液にモノマーを一度にあるいは徐々に加え、重合開始剤や連鎖移動剤の存在下に攪拌しつつ80~100°Cで重合を行なうことが好ましい。重合開始剤としてはアゾ化合物や過酸化物などが適当であり、連鎖移動剤としてはチオールが使用可能である。

【0036】得られた含フッ素グラフト重合体は水酸基*

*含有含フッ素重合体と同様に塗料用の塗膜形成成分に用いられる。たとえば、前記の塗料用組成物と同様に、溶剤に溶解し、前記イソシアネート系やメラミン系の硬化剤を配合して硬化させることができる。塗料組成物には硬化剤の他ウレタン触媒などの触媒や顔料、その他の前記添加剤を配合することができる。この塗料用組成物は顔料を配合した場合顔料の分散性が良く、調色性に優れる。また、重合体の溶液の粘土を比較的高くすることができ、チキソトロピー性を発揮させることもできる。したがって、比較的厚い塗膜を形成することが可能となる他、波板などの凹凸を有する基材に比較的均一な厚さの塗膜を形成することも可能である。

【0037】本発明により得られる含フッ素ブロック重合体を含む塗料用組成物は、表面硬度、光沢に優れるとともに可撓性を有し、耐溶剤性、耐汚染性に優れ、かつ耐候性に優れた塗膜を温かな条件下に与えることができるものであり、カラー鋼板、カラーアルミ板、アルミサッシ等を対象とする焼付塗料としてばかりでなく、現場施工可能な常乾型塗料としても有用であり、基材の材質も金属に限らず、ガラス、セメント、コンクリート、等の無機材料、FRP、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ナイロン、アクリル、ポリエステル、エチレン-ポリビニルアルコール共重合体、塩ビ、塩化ビニリデン等のプラスチック、木材等の有機材料の塗装にもきわめて有用である。これらは、またアルミブール、外装用色ガラス、セメント瓦等の特定の用途においても有用である。

【0038】以下本発明を含フッ素ブロック重合体の合成例およびそれを塗料用組成物に適用した応用例で具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。

【0039】 【実施例】

合成例-1 [水酸基含有含フッ素重合体の合成]
前記特開昭57-34107号公報記載の方法に従い、表1記載のモノマー組成よりキシレンに溶解した(濃度60%)重合体A-1~A-3を製造した。重合体の水酸基価(OHV)、数平均分子量(M_n)、テトラヒドロフラン中30°Cで測定された固有粘度を表1に示す。

【0040】

【表1】

名 称	モノマー組成(重量%) CTFE/HBVE/CHVE/EVB	OHV mgKOH/g	M_n	固有粘度 dl/g
A-1	52/21/17/10	100	6000	0.10
A-2	56/23/-/21	100	4000	0.08
A-3	55/10/18/17	56	4000	0.08

CTFE: クロロトリフルオロエチレン
HBVE: ニヒドロキシブチルビニルエーテル
CHVE: シクロヘキシリビニルエーテル
EVB: エチルビニルエーテル

【0041】合成例-2-[不飽和基含有含フッ素重合体の合成]

上記重合体A-1～A-3の溶液にそれぞれ2-イソシアネートエチルメタクリレート(以下IEMという)を加え、60～70°Cで1～3時間反応させた。赤外吸収スペクトルで反応を追求し、イソシアネート基の吸収ピークの消失により反応終了を確認した。IEMの使用量を変えて表2記載の不飽和基含有含フッ素重合体B-1～B-3を合成した。用いた上記水酸基含有含フッ素重合体の種類とイソシアネート基の数/水酸基の数(NCO/OH)で表わしたIEMの使用量を表2に示す。一方、比較のため、IEMの使用量(NCO/OH)が0.001のものと、2.0のもの(未反応のIEMを含むもの)を製造した。この2つをC-1、C-2と称し、同様に表2に示す。

【0042】

【表2】

名 称	水酸基含有含フッ素重合体	NCO/OH
B-1	A-1	0.02
B-2	A-2	0.05
B-3	A-3	0.02
C-1	A-1	0.001
C-2	A-1	2.0

10

20

* 【0043】実施例1-[含フッ素グラフト重合体の製造]

合成例-2で合成した不飽和基含有含フッ素重合体を用いて、これにアルキルメタクリレートをグラフト重合させた。すなわち、合成例-2で得られた不飽和基含有含フッ素重合体溶液にアルキルメタクリレートと2重量部のウンデカンチオールおよび2重量部のアズビスイソブチロニトリルを加え、80～100°Cの反応温度下で3～6時間攪拌した後、重合体を沈積した。不飽和基含有含フッ素重合体の種類と使用量、アルキルメタクリレートの種類と使用量、および回収した重合体の重量より算出したグラフト化率および重合体の固有粘度(テトラヒドロフラン中30°C)を表3に示す。なお、グラフト重合体の名称を表3の通りG-1～G-6で示す。

【0044】

【表3】

グラフト重合体の名称	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6
不飽和基含有含フッ素重合体の種類	B-1	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2
不飽和基含有含フッ素重合体の使用量	10	10	10	8	10	10
MMA の使用量	[重量部]	90	-	50	-	90
BMA の使用量	[重量部]	-	90	40	80	-
グラフト化率 [%]	55	58	52	60	-*	-**
固有粘度 [dl/g]	0.21	0.25	0.30	0.18	-	-

* : グラフト反応せず。 ** : ゲル化が起った。

【0045】また、得られたグラフト重合体を用いて下記の方法により顔料分散性の評価を行なった。

【0046】応用例-1【色分れ試験】

グラフト重合体(G-1～G-4)100重量部に対して、キシレン110部、メチルイソブチルケトン40部、フタロシアニンブルー80部を加え、充分に混合した後に、垂直に立てたアルミニウム板(三菱アルミニウム社製5052-H34)のクロメート処理した面にスプレー塗装し、色分れの有無を目視により観察した。また比較としてグラフト化されていない含フッ素重合体(旭硝子社製商品名「ルミフロンLF #200」)についても同様に塗料化して評価を行なった。

【0047】応用例-2【沈降安定性試験】

さらに、グラフト重合体(G-1～G-4)100重量部に対して、キシレン40部、メチルイソブチルケトン40部、フタロシアニンブルー80部を加え、充分に混合した組成物を試験管に入れ、常温で2ヶ月間放置して顔料の沈降の有無を観察した。また、比較例としてグラフト化されていない含フッ素重合体(旭硝子社製商品名「ルミフロンLF #200」)についても同様に塗料化して評価を行なった。顔料分散性の評価結果を表4に示す。

【0048】

【表4】

	応用例					比較例
	G-1	G-2	G-3	G-4	LF#200	
樹脂 色分れの有無 沈降の有無	無 無	無 無	無 無	無 無	有 有	

【0049】

【発明の効果】本発明は、水酸基含有含フッ素重合体に活性の高い付加重合性の不飽和基を容易に導入することができ、得られる不飽和基含有含フッ素重合体に（メタ）アクリレートなどのモノマーをグラフト重合して新 10

たな含フッ素グラフト重合体とすることができる。この含フッ素グラフト重合体を塗膜形成成分として用いることによって顔料分散性等に優れ、比較的厚い塗膜を形成し得る塗料組成物を得ることができる。

